

Requested document:	<a href="#">JP2003002693 click here to view the pdf document</a>
---------------------	--

## METHOD FOR PRODUCING GLASS SUBSTRATE WITH METAL ELECTRODE

Patent Number:

Publication date: 2003-01-08

Inventor(s): FUJIMINE SATORU; MANABE TSUNEO

Applicant(s): ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent: ☐ [JP2003002693](#)

Application Number: JP20010181866 20010615

Priority Number(s): JP20010181866 20010615

IPC Classification: C03C17/36; C03C8/02; C03C8/04; C03C8/10; C03C15/00; H01J9/02; H01J11/02

EC Classification: [C03C8/02](#), [C03C8/10](#), [C03C15/00](#), [C03C17/00D2](#)

Equivalents:

---

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a glass substrate with metal electrodes, in which the fear that the reliability of a plasma display panel is deteriorated is lowered even though linear silver electrodes are covered with a dielectric layer comprising B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing glass with a low melting point. **SOLUTION:** In the method for producing the glass substrate with the metal electrodes, the metal electrodes 2 are formed on the glass substrate 1 containing 1 mol% or more of an alkali metal oxide, an inorganic substance powder layer containing  $\geq 50$  mass %, the low-melting glass powder containing B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is formed such that a part 2b of the each metal electrode 2 is covered and the dielectric layer 3 is formed by firing it, and the surfaces 1a of the glass substrate other than the metal electrodes 2 which are not covered with the dielectric layer 3 are immersed into a liquid having pH value less than 5.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2693

(P2003-2693A)

(43) 公開日 平成15年1月8日(2003.1.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチ* (参考)	
C 0 3 C	17/36	C 0 3 C	17/36	4 G 0 5 9
	8/02		8/02	4 G 0 6 2
	8/04		8/04	5 C 0 2 7
	8/10		8/10	5 C 0 4 0
	15/00		15/00	D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2001-181866(P2001-181866)

(22) 出願日 平成13年6月15日(2001.6.15)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 藤峰 哲

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

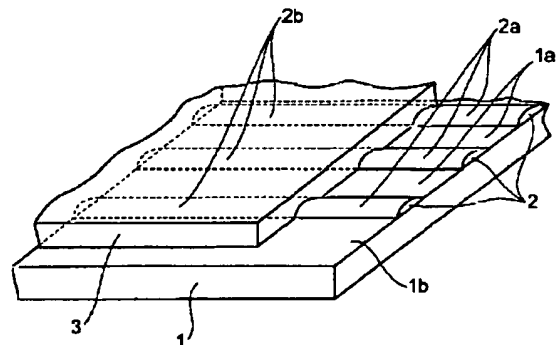
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属電極付きガラス基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】  $B_2O_3$  を含有する低融点ガラスを含有する誘電体層によって線状銀電極を被覆してもプラズマディスプレイパネルの信頼性低下のおそれ小さい金属電極付きガラス基板の製造方法の提供。

【解決手段】 アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板1上に金属電極2を形成し、 $B_2O_3$  を含有する低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を金属電極2の一部2bを被覆するように形成し、焼成して誘電体層3とし、誘電体層3によって被覆されていない金属電極2間のガラス基板表面1aをpHが5未満である液体に浸漬する金属電極付きガラス基板の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、該無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、該誘電体層によって被覆されていない前記2以上の金属電極間のガラス基板表面をpHが5未満である液体に浸漬することを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項2】アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、該無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、該誘電体層によって被覆されていない前記2以上の金属電極間のガラス基板表面を、pHが4.5～7.5であり、温度が40℃以上である液体に浸漬することを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項3】液体に浸漬する時間が1秒以上である請求項1または2に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項4】アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラスの粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を、前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、前記無機物粉末層を被覆されていない前記2以上の金属電極の前記2以上の金属電極間のガラス基板表面を耐熱材で被覆後、前記無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、次に前記耐熱材を除去する金属電極付きガラス基板の製造方法であって、前記耐熱材の融点またはガラス転移点が前記焼成する温度より10℃以上高いことを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項5】金属電極が質量百分率表示で50%以上の銀を含有する請求項1、2、3または4に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項6】低融点ガラス粉末が $B_2O_3$ を40モル%以上含有する請求項1～5のいずれかに記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

【請求項7】低融点ガラス粉末がモル%表示で、本質的に、

$B_2O_3$	40～70%、
$SiO_2$	0～60%、
$PbO$	0～50%、
$Bi_2O_3$	0～25%、
$Al_2O_3$	0～20%、
$MgO+CaO+SrO+BaO$	0～30%、
$ZnO$	0～30%、

$Li_2O+Na_2O+K_2O$  0～30%、  
からなる請求項1～5のいずれかに記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の前面基板等を使用される、銀電極等の金属電極付きガラス基板の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】PDPの前面板(表示面)に使用されるガラス基板の表面には通常、ITO(スズがドーパされた酸化インジウム)等の透明電極が線状に多数形成され、それらの上に線状銀電極が形成される。該線状銀電極は、低融点ガラス粉末を主成分として含有する無機物粉末層を焼成して得られる誘電体層によって被覆される。該被覆は線状銀電極間の電気絶縁のために、また、PDPのプラズマ放電を安定化させるために行われるものであるが、線状銀電極の配線部分については前記被覆は行われず、線状銀電極が露出している。

【0003】前記低融点ガラスとして、従来、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系、 $Bi_2O_3-B_2O_3$ 系等の $B_2O_3$ 含有低融点ガラスが使用されており、その $B_2O_3$ 含有量は40モル%未満であった。これは、理由は不明であるが、 $B_2O_3$ 含有量が約40モル%以上である低融点ガラスを使用すると前記誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性が低下することがあり、その結果、PDPの信頼性が低下するおそれがあったからである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年PDPの消費電力を少なくするために、前記誘電体層の比誘電率 $\epsilon$ を低下させることが望まれており、該誘電体層の主成分である低融点ガラスについては、その $\epsilon$ を1以下とすることが望まれている。なお、 $B_2O_3$ 含有量が40モル%未満である従来の $B_2O_3$ 含有低融点ガラスの $\epsilon$ は典型的には1.2～1.5である。

【0005】 $B_2O_3$ 含有低融点ガラスの $\epsilon$ を低下させるためには $B_2O_3$ 含有量の増大が有効であることが知られているが、一方、 $B_2O_3$ 含有量を約40モル%以上にするると前述のようにPDPの信頼性が低下するおそれがあった。

【0006】本発明は、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラス、特に、 $B_2O_3$ 含有量が40モル%以上である低融点ガラスを含有する誘電体層によって線状銀電極を被覆しても、PDPの信頼性低下のおそれが小さい金属電極付きガラス基板の製造方法の提供を目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラス粉末

を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、該無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、該誘電体層によって被覆されていない前記2以上の金属電極間のガラス基板表面をpHが5未満である液体に浸漬することを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法を提供する(第1発明)。

【0008】また、アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、該無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、該誘電体層によって被覆されていない前記2以上の金属電極間のガラス基板表面を、pHが4.5〜7.5であり、温度が40℃以上である液体に浸漬することを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法を提供する(第2発明)。

【0009】また、アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、 $B_2O_3$ を含有する低融点ガラスの粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を、前記2以上の金属電極の各一部を被覆するように形成し、前記無機物粉末層で被覆されていない前記2以上の金属電極の前記2以上の金属電極間のガラス基板表面を耐熱材で被覆後、前記無機物粉末層を焼成して誘電体層とし、次に前記耐熱材を除去する金属電極付きガラス基板の製造方法であって、前記耐熱材の融点またはガラス転移点が前記焼成する温度より10℃以上高いことを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法を提供する(第3発明)。

【0010】本発明者は、 $B_2O_3$ を約40モル%以上含有する低融点ガラスの粉末を用いて線状銀電極を被覆した場合に起るとされている前記線状銀電極間の電気絶縁性低下が、次のようなメカニズムにより生じると考え、本発明に至った。

(1)  $B_2O_3$ を40モル%以上含有する低融点ガラス粉末を主成分とする無機物粉末層を焼成して線状銀電極を被覆する際に、低融点ガラスからホウ酸が揮散する。

(2) 該揮散したホウ酸は線状銀電極間のガラス基板表面に付着する。

【0011】(3) 一方、ガラス基板中のアルカリ金属は空气中に存在する水分の影響でガラス基板から溶出し、前記付着したホウ酸と反応してアルカリ金属ホウ酸塩を生成する。

(4) 隣合う線状銀電極間に直流電圧を印加すると、前記アルカリ金属ホウ酸塩中に線状銀電極から銀が溶出し枝状の銀溶出体(以下銀樹という。)が生成する。

(5) 隣合う線状銀電極から生成した銀樹が接触することにより該隣合う線状銀電極間の電気絶縁性が低下する。

【0012】次に、上記メカニズムを想到するに至った

経緯を説明する。表1の $B_2O_3$ から $K_2O$ までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調査、混合し、該混合された原料を白金ルツボに入れて1200℃で60分間溶解し溶融ガラスとした。次にこの溶融ガラスを流し出し、冷却後アルミナ製ボールミルを用いて粉碎しガラス粉末とした(例A〜G)。

【0013】例A〜Gのガラス粉末の軟化点(単位:℃)およびホウ酸揮散量(単位: $\mu g/cm^3$ )を以下のようにして測定した。結果を表1に示す。軟化点:昇温速度10℃/分の条件で示差熱分析(DTA)を行って測定した。

【0014】ホウ酸揮散量:ガラス粉末を、直径12mm、高さ5mmの円柱状に成形し、これを内径30mm、高さ8mmのアルミナ製円筒状容器内に入れた。次に、該容器上部をアルミナ板で塞いで容器内部を密閉状態として、表1の焼成温度の欄に示す温度(単位:℃)に30分間保持して焼成した。冷却後、前記アルミナ板の容器内部側の面に付着したホウ酸の質量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法によって測定した。結果は、前記焼成によって得られたガラスの質量と、アルキメデス法によって別に測定したガラスの密度とから求めた前記ガラスの体積によって前記付着したホウ酸の $B_2O_3$ 換算質量を除いたもので表示する。

【0015】次に、各ガラス粉末100gを、 $\alpha$ -テルピネオールにエチルセルロースを質量百分率表示で15%溶解させたビヒクル25gと混練しガラスペーストとした。得られたガラスペーストを、図2に示すような銀電極付きガラス基板に塗布し、120℃で10分間乾燥後、前記焼成温度の欄に示す温度に30分間保持して焼成した。この焼成によって得られた焼成体(誘電体層)の厚さは22〜25 $\mu m$ であった。

【0016】図2において、1はガラス基板、2は銀電極であり、図2の点線で示す部分にガラスペーストを塗布した。ガラス基板1は、厚さが2.8mm、大きさが4cm×4cmであるガラス板である。そのモル%表示の組成は、 $SiO_2$  66.5%、 $Al_2O_3$  4.7%、 $Na_2O$  4.8%、 $K_2O$  4.4%、 $MgO$  3.4%、 $CaO$  6.2%、 $SrO$  4.7%、 $BaO$  3.6%、 $ZrO_2$  1.7%、であり、また、ガラス転移点 $T_g$ は626℃、50〜350℃における平均線膨張係数 $\alpha$ は $83 \times 10^{-7}/^\circ C$ である。

【0017】銀電極2は、厚さが5 $\mu m$ 、幅が0.5mmの線状電極からなる櫛形状のもの2個が対向するように形成されている。隣合う線状電極の中心線間距離は2mmである。また、図2の点線で示す部分の大きさは1cm×3cmである。

【0018】次に、焼成された各ガラス基板を、対向する櫛形状電極間に140Vの直流電圧を印加した状態で、温度が85℃、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出した。前記取り出したガ

ラス基板の誘電体層には、各線状電極から隣合う線状電極に向って伸びる枝状のものが多数認められた。該枝状のものを前記銀樹と考え、その長さ(単位:mm)を測

定した。結果を表1の銀樹の欄に示す。

【0019】

【表1】

例	A	B	C	D	E	F	G
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	26	24	7	33	50	58
SiO <sub>2</sub>	45	29	17	43	15	15	14
PbO	33	34	0	40	0	20	0
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	6	1	7	3	4	1
MgO	0	0	2	3	0	0	0
CaO	0	0	2	0	2	0	0
SrO	0	0	2	0	0	0	0
BaO	0	5	2	0	0	11	16
ZnO	0	0	38	0	31	0	0
Li <sub>2</sub> O	0	0	4	0	6	0	0
Na <sub>2</sub> O	0	0	4	0	10	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	4	0	0	0	0
軟化点	550	570	560	560	540	580	590
焼成温度	550	560	560	580	560	580	580
ホウ酸揮散量	3	6	6	0	6	23	35
銀樹	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.6	1.8

【0020】以上のことから、次のように考えた。

(a) ホウ酸揮散量が $6\mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば銀樹の長さが0.1mm未満であり前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。

(b) 例G、HのB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量とホウ酸揮散量のデータを用いてホウ酸揮散量が $6\mu\text{g}/\text{cm}^3$ となるB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量を求めると39モル%であった。すなわち、ガラス粉末のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が39モル%以下であれば前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。逆に、該B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が40モル%以上では前記線状銀電極間の絶縁性低下が起るおそれがある。これは、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が40モル%未満である低融点ガラスを使用すると誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性低下が起りにくい、という従来の経験に基づく知見を裏付けるものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明でいう低融点ガラス粉末とは軟化点が $650^\circ\text{C}$ 以下であるガラスの粉末である。その軟化点は、典型的には $620^\circ\text{C}$ 以下である。PDPの前面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に本発明を適用する場合について以下に説明する。なお、本発明はこれに限定されない。

【0022】図1はPDPの前面板に使用される金属電極付きガラス基板のコーナー部分の概念図である。1はガラス基板、2はガラス基板1に2以上形成されている線状の金属電極、3は誘電体層である。2aは金属電極2の、誘電体層3によって被覆されていない部分であり、2bは金属電極2の、誘電体層3によって被覆され

ている部分である。なお、図1では、ガラス基板1と金属電極2の間に通常形成されるITO等の透明電極は省略されている。

【0023】ガラス基板1はアルカリ金属酸化物(以下R<sub>2</sub>Oという)を1モル%以上含有するガラスからなり、通常、T<sub>g</sub>は $550\sim 620^\circ\text{C}$ 、 $\alpha$ は $80\times 10^{-7}\sim 90\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、厚さは1~3mmである。前記ガラスとして、通常、SiO<sub>2</sub>系ガラス、たとえばソーダライムシリカガラス等のSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>O-R' O系ガラス(R' Oはアルカリ土類金属酸化物)が用いられる。

【0024】ガラス基板1上には、まずITO等の透明電極が、たとえば次のようにして形成される。すなわち、スパッタリング法、真空蒸着法等によってガラス基板1の表面全面に成膜後、感光性レジストを塗布し、マスクを通して露光し、現像してレジストパターンを形成する。次に、レジストのない部分をエッチングして線状にパターニング後レジストを除去して線状の透明電極がガラス基板1上に形成される。典型的には、該線状透明電極の厚さは0.1~0.3 $\mu\text{m}$ 、幅は100~400 $\mu\text{m}$ 、隣合う線状の透明電極の中心線間距離は50~200 $\mu\text{m}$ である。

【0025】ガラス基板1の上に形成された前記透明電極の上に、線状の金属電極2が形成される。金属電極2は通常、金属粉末と感光性樹脂等からなる感光性金属ペーストを印刷し、フォトマスクを介して露光し、現像した後、焼成して形成される。典型的には、該線状の金属

電極2の厚さは4~10 $\mu$ m、幅は50~150 $\mu$ m、隣合う線状の金属電極2の中心線間距離間隔は100~400 $\mu$ mである。なお、金属電極2の形状は線状に限定されない。

【0026】金属電極2は、金、銀、銅、アルミニウム等の金属またはこれらの合金からなる。通常は、金属電極付きガラス基板またはPDPの製造に際して行われる各種焼成または熱処理において安定であり、また導電性が高く比較的安価である銀が好んで使用される。金属電極2は、質量百分率表示で50%以上の銀を含有することが好ましく、典型的には銀のみからなる。

【0027】次に、金属電極2の各一部2bの上に、それらを被覆するように、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する低熔点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を形成する。前記2b以外の金属電極2の各部分は配線のために露出されるべき部分、すなわち誘電体層3によって被覆されない部分2aである。前記部分2aの長さは典型的には2~3cmである。

【0028】前記低熔点ガラス粉末の軟化点をガラス基板のT<sub>g</sub>から減じた値は30℃以下であることが好ましい。該軟化点は典型的には520~620℃である。低熔点ガラス粉末の $\alpha$ からガラス基板の $\alpha$ を減じた値は $-1.5 \times 10^{-7} \sim +5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

【0029】低熔点ガラス粉末の $\epsilon$ は、PDPの消費電力を低減させるために11以下であることが好ましく、より好ましくは10以下、特に好ましくは9以下である。低熔点ガラス粉末は、後述する焼成時等において金属電極、透明電極等と反応しないものであることが好ましい。

【0030】低熔点ガラス粉末のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量は好ましくは40モル%以上である。40モル%未満では、 $\epsilon$ が大きくなるおそれがある。より好ましくは45モル%以上である。また、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量は好ましくは70モル%以下である。70モル%超では耐水性が低下するおそれがある。より好ましくは60モル%以下である。

【0031】好ましい低熔点ガラス粉末として、モル%表示で本質的に、

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40~70%、
SiO <sub>2</sub>	0~60%、
PbO	0~50%、
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~25%、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0~20%、
MgO+CaO+SrO+BaO	0~30%、
ZnO	0~30%、
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0~30%、

からなるものが挙げられる。該好ましい低熔点ガラス粉末は本質的にこれら成分からなるが、目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

【0032】前記無機物粉末層は、前記B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有す

る低熔点ガラス粉末を必須成分として含有し、該低熔点ガラス粉末の含有量は質量百分率表示で50%以上である。無機物粉末層は前記低熔点ガラス粉末以外の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。本発明をPDPの背面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合には、そのような成分として白色耐熱顔料、黒色耐熱顔料、セラミックスフィラー等が例示される。また、後述するガラスペースト、グリーンシート等にする場合は樹脂、溶剤等が添加され混合される。

【0033】金属電極2の各一部2bの上に、それらを被覆するように無機物粉末層を形成する方法としては、ガラスペーストとして塗布する方法、グリーンシートとして貼り付ける方法等が挙げられる。

【0034】ガラスペーストとして塗布する方法とはたとえば次のようなものである。すなわち、低熔点ガラス粉末をエチルセルロース等の樹脂、および、 $\alpha$ -テルピネオール、ブチルカルビトールアセテート等の溶剤と混練してガラスペーストとし、スクリーン印刷、ブレードコート等により塗布する。ガラスペーストの質量百分率表示組成は、典型的には、低熔点ガラス粉末 60~80%、樹脂 1~10%、溶剤 10~30%、である。

【0035】グリーンシートとして貼り付ける方法とはたとえば次のようなものである。すなわち、低熔点ガラス粉末をアクリル等の樹脂、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート等の可塑剤およびトルエン、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の溶剤と混合してスラリーを形成し、該スラリーをポリエチレンテレフタレート(PET)等の支持フィルムにダイコート等の方法で塗布し、乾燥して溶剤を除去した後、前記支持フィルムを剥がしてグリーンシートとされ、金属電極を形成した基板上に貼り付けられる。

【0036】グリーンシートの質量百分率表示組成は、典型的には、低熔点ガラス粉末 60~80%、樹脂 19~39%、可塑剤 1~4%、であり、前記支持フィルムとしては通常は離型剤などで表面処理されたものが用いられる。

【0037】第1発明および第2発明においては、次に、前記無機物粉末層の焼成が行われるが、第3発明においては該焼成を行う前に、金属電極2の誘電体層3によって被覆されない部分2a間のガラス基板1の表面1aは耐熱材で被覆される。このとき通常は前記部分2aも前記耐熱材によって被覆される。なお、1bは前記部分2a間以外のガラス基板1の表面である。まず、第3発明について説明する。

【0038】前記耐熱材は、熔点またはT<sub>g</sub>が後述する焼成を行う温度より10℃以上高く、かつ、ガラス基板1、金属電極2等と該焼成時等において反応しないものであればよく、石英ガラス等のガラス、アルミナ等のセ

ラミックスでこれら条件を満たすものであればよい。その形状は前記被覆に適するものであれば限定されず、たとえば板状のものが挙げられる。

【0039】次に、一部が無機物粉末層によって、一部が耐熱材によって被覆された前記ガラス基板1を加熱し、該無機物粉末層を焼成して誘電体層3とする。該焼成を行う温度はガラス基板1の $T_g$ より低い温度とされ、典型的には $540\sim 620^\circ\text{C}$ であり、その温度に保持される時間は典型的には $30\sim 60$ 分間である。また、誘電体層3の厚さは典型的には $20\sim 25\mu\text{m}$ である。焼成後冷却され前記耐熱材は除去される。

【0040】次に、第1発明および第2発明について説明する。一部が無機物粉末層によって被覆されたガラス基板1を、前記第3発明における同様に加熱する焼成を行って、無機物粉末層を誘電体層3とする。該焼成により、先に述べたように、金属電極2の誘電体層3によって被覆されない部分2a間の、ガラス基板1の表面1aにホウ酸が付着しているおそれがある。

【0041】前記表面1aにホウ酸が付着していると先に述べたように金属電極2間の電気絶縁性が低下するおそれがあるので、このホウ酸の除去を目的として次のようなホウ酸除去処理を行う。

【0042】第1発明においては、pHが5未満である液体に、少なくとも前記表面1aを浸漬する。このような液体として、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の酸性液体等が例示される。該液体のpHは1以上であることが好ましい。なお、フッ酸等フッ素含有酸性液体は、ガラス基板1が $\text{SiO}_2$ 系ガラスからなる場合等にガラス基板1を侵食するおそれがあるので好ましくない。

【0043】また、前記液体の温度は $10\sim 40^\circ\text{C}$ であることが好ましい。前記浸漬を行う時間は好ましくは1秒以上であり、典型的には30秒以上5分以下である。前記ホウ酸除去処理を行った後、前記浸漬した部分を流水等により洗浄することが好ましい。

【0044】第2発明においては、pHが4.5～7.5であり、温度が $40^\circ\text{C}$ 以上である液体に、少なくとも前記表面1aを浸漬する。このような液体として、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の酸性液体、水が例示される。なお、フッ酸等フッ素含有酸性液体は、ガラス基板1が $\text{SiO}_2$ 系ガラスからなる場合等にガラス基板1を侵食するおそれがあるので好ましくない。

【0045】前記液体の温度は好ましくは $50^\circ\text{C}$ 以上、より好ましくは $60^\circ\text{C}$ 以上である。前記浸漬を行う時間は好ましくは1秒以上であり、典型的には30秒以上5分以下である。前記ホウ酸除去処理を行った後、前記浸漬した部分を流水等により洗浄することが好ましい。

【0046】以上では、本発明をPDPの前面板に使用

される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合を例にして説明したが、隔壁、蛍光体等が形成されるPDP背面板用金属電極付きガラス基板の製造等にも本発明を適用できる。

【0047】

【実施例】表2の $\text{B}_2\text{O}_3$ から $\text{BaO}$ までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調査、混合し、該混合された原料を白金ルツボに入れて $1200^\circ\text{C}$ で60分間溶解し熔融ガラスとした。次にこの熔融ガラスを流し出し、冷却して塊状のガラスとし、その一部をアルミナ製ボールミルを用いて粉砕しガラス粉末とした(例1～6)。

【0048】ガラス粉末の軟化点(単位: $^\circ\text{C}$ )、 $\alpha$ (単位: $10^{-7}/^\circ\text{C}$ )、 $\epsilon$ 、ホウ酸揮散量(単位: $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ )を測定した。結果を表2に、 $\alpha$ および $\epsilon$ の測定法を以下に示す。なお、ホウ酸揮散量は $580^\circ\text{C}$ に30分間保持して測定した。

$\alpha$ : 塊状のガラスを直径5mm、長さ20mmの棒状に加工し、示差熱膨張計を用いて測定した。

$\epsilon$ : 塊状のガラスを $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 3\text{mm}$ の板状に加工し、LCRメータを用いて、 $20^\circ\text{C}$ 、1MHzにおける比誘電率を測定した。11以下であることが好ましい。

【0049】次に、先に例A～Gについてしたと同様に、各ガラス粉末をガラスペーストとし、図2の点線で示す部分に塗布し、 $580^\circ\text{C}$ に30分間保持する焼成を行って銀電極の当該部分を誘電体層により被覆した。

【0050】このようにして得られたガラス基板を、例1についてはpHが1、温度が $20^\circ\text{C}$ であり質量百分率表示の濃度が5%である硝酸に、例2についてはpHが3、温度が $20^\circ\text{C}$ であり質量百分率表示の濃度が5%である酢酸に、例3についてはpHが4、温度が $20^\circ\text{C}$ であり質量百分率表示の濃度が1%である酢酸に、例4についてはpHが7、温度が $70^\circ\text{C}$ である水に、例5についてはpHが7で、温度が $70^\circ\text{C}$ である水に、それぞれ2分間浸漬後取り出し流水で洗浄し、乾燥した。

【0051】例1～3は第1発明の実施例、例4は第2発明の実施例、例5は比較例である。また、例6についてはこのような液体への浸漬は行わず、比較例である。次に、例1～6について、例A～Gについてしたと同様に、 $140\text{V}$ の直流電圧を印加した状態で、温度が $85^\circ\text{C}$ 、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出し、銀樹の長さ(単位:mm)を測定した。銀樹の長さは $0.1\text{mm}$ 未満であることが好ましい。

【0052】

【表2】

例	1	2	3	4	5	6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	58	50	50	50	5
SiO <sub>2</sub>	15	14	15	15	15	55
PbO	20	0	20	20	20	35
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	11	0	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1	5	5	5	0
MgO	0	0	0	0	0	5
BaO	10	16	10	10	10	0
軟化点	580	590	580	580	580	570
α	75	76	75	75	75	73
ε	9.5	9.3	9.5	9.5	9.5	12.0
ホウ酸揮発量	23	35	23	23	23	2
液体	5%硝酸	5%酢酸	1%酢酸	水	水	—
pH	1	3	4	7	7	—
温度	20	20	20	70	20	—
銀樹	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.6	<0.1

【0053】また、例1で使用したガラス粉末を用いて第3発明を実施した。すなわち、先に例A～Gについてしたと同様に、ガラス粉末をガラスペーストとし、図2の点線で示す部分に塗布した。次に、当該点線で示す部分を除く部分を耐熱材を用いて被覆した。耐熱材として2種のもの、すなわち、ガラス基板と同じ組成の厚さが2.8mmのガラス板、および厚さ1mmのアルミナ板を使用した。

【0054】次に、例1と同様にして、焼成し、冷却後140Vの直流電圧を印加した状態で温度が85℃、湿度が80%に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出し、銀樹の長さを測定した。耐熱材としてガラス板、アルミナ板いずれを使用しても、銀樹の長さは

0.1mm未満であった。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、消費電力が小さく、かつ信頼性の高いPDPを実現できるPDP前面板、PDP背面板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

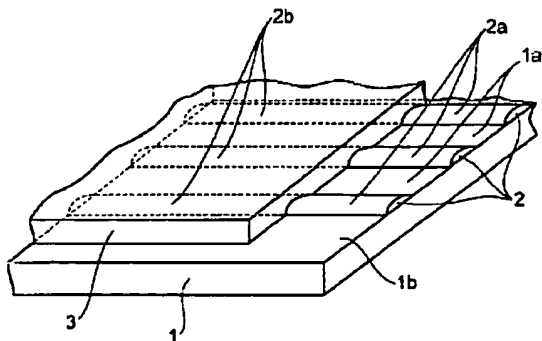
【図1】PDPの前面板に使用される金属電極付きガラス基板のコーナー部分の概念図。

【図2】銀樹の長さの測定方法を説明する図。

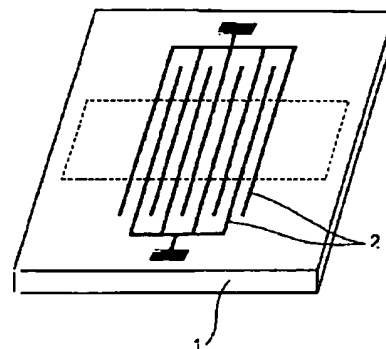
【符号の説明】

- 1：ガラス基板
- 2：金属電極
- 3：誘電体層

【図1】



【図2】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)

H 0 1 J 9/02

H 0 1 J 9/02

F

11/02

11/02

B

Fターム(参考) 4G059 AA08 AC11 AC12 AC30 CA01  
 CB09 DA01 DA02 DA04 DA05  
 DB09 EA03 EB03 EB04 GA02  
 GA14

4G062 AA09 BB05 CC10 DA01 DA02  
 DA03 DA04 DA05 DA06 DB01  
 DB02 DB03 DB04 DC05 DC06  
 DD01 DE01 DE02 DE03 DE04  
 DF01 DF02 DF03 DF04 DF05  
 EA01 EA02 EA03 EA04 EA10  
 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01  
 EC02 EC03 EC04 ED01 ED02  
 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03  
 EE04 EF01 EF02 EF03 EF04  
 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01  
 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01  
 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01  
 FL01 GA01 GA02 GA03 GA04  
 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09  
 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20  
 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10  
 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10  
 MM06 NN26 PP01 PP11

5C027 AA05 AA06

5C040 GD07 GD09